

JP2191619

Publication Title:

PRODUCTION OF MICROSPHERE OF CORE SHELL TYPE POLYMER

Abstract:

Abstract of JP2191619

PURPOSE: To obtain the title fine particles useful for functional coating material, having uniform particle diameters by suspending or partially dissolving a block copolymer of a styrene and 4-vinylpyridine or isoprene in a specific solvent depending upon the composition of the copolymer and removing the solvent. **CONSTITUTION:** In suspending or partially dissolving a block copolymer of a styrene and 4-vinylpyridine or a block copolymer of a styrene and isoprene in a solvent in the ratio of 0.1-30wt.% and removing the solvent to produce the aimed microspheres, when the amount of 4-vinyl pyridine unit is 5-25wt.%, a solvent A to dissolve both the homopolymers of constituent component is used or a solvent B to dissolve only the styrene homopolymer is used, when the amount of 4-vinylpyridine unit is 25-35wt.%, the solvent B is used, when the amount of isoprene unit is 5-25wt.%, a solvent C to dissolve both the homopolymers of constituent component or a solvent D to dissolve only the styrene homopolymer is used and when the amount of isoprene unit is 25-35wt.%, the solvent D is used. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-191619

⑩Int.Cl.⁵
C 08 F 297/02識別記号
MRD庁内整理番号
7142-4 J

⑪公開 平成2年(1990)7月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑩発明の名称 コア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアの製造方法

⑪特 願 平1-74683

⑪出 願 平1(1989)3月27日

優先権主張 ⑩昭63(1988)10月21日 ⑪日本(JP) ⑪特願 昭63-265803

⑩発明者 石津 浩二 神奈川県伊勢原市板戸954-5

⑩発明者 福富 元 東京都江東区越中島1-3-16-409

⑪出願人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑪代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

明細書

1 発明の名称

コア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアの製造方法

2 特許請求の範囲

(1) スチレン類と α -ビニルビリジンとを重合して得られるブロック共重合体を、又はスチレン類とイソブレンとを重合して得られるブロック共重合体を、次ぎに示す溶媒に0.1～30重量%の割合で懸濁又は部分的に溶解し、得られた懸濁液又は部分的に溶解した溶液から溶媒を除去することを特徴とするコア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアの製造方法。

[A] スチレン類と α -ビニルビリジンとを重合して得られるブロック共重合体において、

(a) 該ブロック共重合体中の α -ビニルビリジン単位が5重量%以上25重量%未満の場合には下記溶媒A又はB、

(b) 該ブロック共重合体中の α -ビニルビリジン単位が25重量%以上35重量%

以下の場合には下記溶媒B、

そして、

[B] スチレン類とイソブレンとを重合して得られるブロック共重合体において、

(a) 該ブロック共重合体中のイソブレン単位が5重量%以上25重量%未満の場合には下記溶媒C又はD、

(b) 該ブロック共重合体中のイソブレン単位が25重量%以上35重量%未満の場合には下記溶媒D。

溶媒A：

スチレン類が重合したホモポリマー及び α -ビニルビリジンが重合したホモポリマーの両方を溶解する溶媒

溶媒B：

スチレン類が重合したホモポリマーは溶解するが、 α -ビニルビリジンが重合したホモポリマーは溶解しない溶媒

溶媒C：

スチレン類が重合したホモポリマー及

びイソブレンが重合したホモポリマーの
両方を溶解する溶媒
溶媒D：
ステレン類が重合したホモポリマーは
溶解するがイソブレンが重合したホモ
ポリマーは溶解しない溶媒

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はコア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアの製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、性質の異なる数種のポリマー成分を一粒の芯(コア)と外殻(シェル)に極在させた、いわゆるコア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアが知られており、このコア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアは、機能性塗料、接着剤、繊維、紙加工剤、プラスチック添加剤、診断用ラテックス等の用途に用いられている。

コア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアの製造方法としては、まず、コアになる小型の核粒

子を単独に合成し、次にこの核粒子を含む系で第二のモノマーを重合し、核粒子の外側に重合体を被覆する、二段階重合法が知られている(Science and Technology of Polymer Colloid, Vol. 1 (Martinus Nijhoff Publisher, 1983) p. 28)。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、従来の二段階重合法は、工程が複雑であるため、コア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアを製造する簡便な方法が求められていた。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、ステレン類と α -ビニルビリジンとを重合して得られるブロック共重合体を、又はステレン類とイソブレンとを重合して得られるブロック共重合体を、次に示す溶媒に0.1～30重量%の割合で懸濁又は部分的に溶解し、得られた懸濁液又は部分的に溶解した溶液から溶媒を除去することを特徴とするコア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアの製造方

法を要旨とするものである。

〔A〕ステレン類と α -ビニルビリジンとを重合して得られるブロック共重合体において、

(1) 該ブロック共重合体中の α -ビニルビリジン単位が5重量%以上25重量%未満の場合には下記溶媒A又はB、

(2) 該ブロック共重合体中の α -ビニルビリジン単位が25重量%以上35重量%未満の場合には下記溶媒B、

そして、

〔B〕ステレン類とイソブレンとを重合して得られるブロック共重合体において、

(1) 該ブロック共重合体中のイソブレン単位が5重量%以上25重量%未満の場合には下記溶媒C又はD、

(2) 該ブロック共重合体中のイソブレン単位が25重量%以上35重量%未満の場合には下記溶媒D。

溶媒A：

ステレン類が重合したホモポリマー及び

α -ビニルビリジンが重合したホモポリマーの両方を溶解する溶媒

溶媒B：

ステレン類が重合したホモポリマーは溶解するが、 α -ビニルビリジンが重合したホモポリマーは溶解しない溶媒

溶媒C：

ステレン類が重合したホモポリマー及びイソブレンが重合したホモポリマーの両方を溶解する溶媒

溶媒D：

ステレン類が重合したホモポリマーは溶解するがイソブレンが重合したホモポリマーは溶解しない溶媒

本発明で用いられるステレン類としては、芳香族6員環化合物において少なくとも1つのビニル置換基を有する化合物を挙げることができる。その具体例としては、ステレン、o-*m*又は*p*-メチルビニルベンゼン、o-*m*又は*p*-エチルビニルベンゼン、o-*m*又は*p*-クロロビニ

ルベンゼン、o, m又はp-ハイドロキシビニルベンゼン、o, m又はp-クロロメチルビニルベンゼン、o, m又はp-ニトロビニルベンゼン、o, m又はp-スルフォニルビニルベンゼン等、或いはこれらの多置換体等、またo, m又はp-ジビニルベンゼン等の多置換不飽和化合物等を挙げることができる。

本発明では、前記ステレン類と4-ビニルビリジン類とを重合して得られるブロック共重合体、又は、前記ステレン類とイソブレンとを重合して得られるブロック共重合体(以下、単に、「ブロック共重合体」という。)を用いる。

ブロック共重合体は、リビングアニオン重合の逐次付加反応、或いは一方の重合物の機械的切断(高速攪拌、超音波照射、素練り、振動ミル)により発生するポリマーラジカルをモノマー存在下に共重合を行うことにより、或いは末端官能性ポリマー間の連結による逐次成長反応等により容易に得ることができる。

ブロック共重合体中の4-ビニルビリジン又

ルビリジン単位が25重量%以上35重量%以下の場合は、ステレン類が重合したホモポリマーは溶解するが、4-ビニルビリジン類が重合したホモポリマーは溶解しない溶媒を用いる。

又、ブロック共重合体が、ステレン類-イソブレン共重合体である場合は、該ブロック共重合体中のイソブレン単位が5重量%以上25重量%未満の場合は、ステレン類が重合したホモポリマー及びイソブレンが重合したホモポリマーの両方を溶解する溶媒、又は、ステレン類が重合したホモポリマーは溶解するが、イソブレンが重合したホモポリマーは溶解しない溶媒を用いる。該ブロック共重合体中のイソブレン単位が25重量%以上35重量%以下の場合は、ステレン類が重合したホモポリマーは溶解するが、イソブレンが重合したホモポリマーは溶解しない溶媒を用いる。

ステレン類が重合したホモポリマー及び4-ビニルビリジンが重合したホモポリマーの両方を溶解する溶媒としては、1,2-ジクロロエタン、

はイソブレンと、ステレン類との重量比率(4-ビニルビリジン類又はイソブレン:ステレン類)としては、通常、5:95~35:65の範囲を挙げることができる。

ブロック共重合体のそれぞれの構成セグメントの分子量としては、いずれのセグメントに関しても、数平均分子量で、1,000~500,000の範囲を挙げることができる。

本発明は、まず、ブロック共重合体を、以下に示す溶媒に懸濁又は部分的に溶解する。

用いられる溶媒は、ブロック共重合体が、ステレン類-4-ビニルビリジン共重合体である場合は、該ブロック共重合体中の4-ビニルビリジン単位が5重量%以上25重量%未満の場合は、ステレン類が重合したホモポリマー及び4-ビニルビリジンが重合したホモポリマーの両方を溶解する溶媒、又は、ステレン類が重合したホモポリマーは溶解するが、4-ビニルビリジンが重合したホモポリマーは溶解しない溶媒を用いる。該ブロック共重合体中の4-ビニ

ルビリジン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロプロパン等の塩素化炭化水素を挙げることができる。

ステレン類が重合したホモポリマーは溶解するが、4-ビニルビリジンが重合したホモポリマーは溶解しない溶媒としては、ベンゼン、トルエン、モノクロロベンゼン、キシレン、ニトロベンゼン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

ステレン類が重合したホモポリマー及びイソブレンが重合したホモポリマーの両方を溶解する溶媒としては、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロプロパン等の塩素化炭化水素、ニトロベンゼン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

ステレン類が重合したホモポリマーは溶解するが、イソブレンが重合したホモポリマーは溶解しない溶媒としては、1,2-ジクロロエタン、

1,1,2-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロブロパン等の塩素化炭化水素、ニトロベンゼン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、キシレン等を混合した溶媒を挙げることができる。

これら溶媒の選択には、溶媒と各ホモポリマーとの溶解度パラメータの値が近いことが選択の基準となり記載した溶媒例のみに限定されるものではない。

ブロック共重合体の上記溶媒に対する割合としては、0.1～30重量%の範囲を挙げることができる。

そして、得られた懸濁又は部分的に溶解した溶液から、溶媒を除去する。

溶媒の除去方法としては、使用する溶媒の物理的、化学的な性質によりその条件が異なるが、圧力及び温度により行なわれる。

例えば、得られた懸濁又は部分的に溶解した溶液を、テフロン（登録商標）・フィルム等の使用するブロック共重合体に対して非相溶性の

は、1,2-ジプロモエタン、1,3-ジプロモブロパン、1,4-ジプロモブタン等のジプロモアルカン類、1,4-ジiodブタン、1,4-ジイオドエタン等のジイオドアルカン類を、又、イソブレンのセグメントを架橋するための試薬としては、一塩化イオウ等の加硫剤を挙げることができる。

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

ステレン及び4-ビニルビリジンをn-ブチルリテウムを開始剤としてテトラヒドロフラン溶媒を用いてリビングアニオン重合を行い、ポリ4-ビニルビリジン組成24重量% ($M_n = 1.1.2 \times 10^6$)の、ステレン及び4-ビニルビリジンよりなるAB型単分散ブロック共重合体を得た。

このブロック共重合体を1,1,2-トリクロロ

フィルムに、上下を挟んだ状態で、徐々に溶媒を除去する方法等、一般に知られている方法（以上の製膜方法は、例えば、石津浩二他著、高分子、36巻4月号282～285頁）を挙げることができる。

圧力としては、減圧条件或いは加圧条件のいずれの条件も用いられる。

また温度については圧力条件と相補的に決定される因子であり、通常は、0℃から150℃の範囲で操作が行われる。

このようにして、4-ビニルビリジン又はイソブレンよりなるセグメントを芯（コア）とし、ステレン類よりなるセグメントを外殻（シェル）とする、コア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアを製造することができる。

また、本発明のコア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアは、コアの部分を架橋することにより、酸、アルカリ、薬品に対して、構造を安定化することができる。この際、4-ビニルビリジンのセグメントを架橋するための試薬として

エタンを用いて（溶媒に対する共重合体の割合：3重量%）テフロン板で上下を押さえ常温、1.5気圧の加圧下で溶媒を除去しながら成膜し、ポリ4-ビニルビリジン球（半径1.2nm）がポリスチレン相に分散した海島状のミクロ相分離構造を有する膜厚50μmの膜を得た。

さらに、この膜を1,4-ジプロモブタン気相中、窒素雰囲気下で24時間4級化反応を行いポリ4-ビニルビリジン球状ドメインの架橋固定を行った。

このフィルムはテトラヒドロフラン、1,1,2-トリクロロエタンなどのポリスチレン鎖を溶解する溶媒に可溶であった。又、電子顕微鏡観察より4級化ポリ4-ビニルビリジンドメインをコア（半径8nm）に、ポリスチレン鎖をシェル（厚み15nm）とする粒径分布の均一なコア・シェル型のポリマー・ミクロスフェアであること、コア部の架橋固定により、ブロック共重合体フィルムの発現した島構造が幾分収縮した形状に変化していることがわかった。

実施例 2

ステレン及びイソブレンを *sec*-ブチルリチウムを開始剤としてベンゼン浴媒を用いてリビングアニオン重合を行い、ポリイソブレン組成 8 重量% ($M_n = 1.1 \times 10^6$) の、ステレン及びイソブレンよりなる A-B 型单分散ブロック共重合体を得た。

このブロック共重合体をベンゼンを用いて（浴媒に対する共重合体の割合：1 重量%）アクリロン板で上下を押さえ常温、1.5 気圧の加圧下で浴媒を除去しながら成膜し、ポリイソブレン球（半径 3.5 nm）がポリスチレン相に分散した海島状のミクロ相分離構造を有する膜厚 5.0 μm の膜を得た。

さらに、この膜を 2 重量% 一塩化イオウの $\text{Na}-\text{キサン}$ 溶液に 48 時間浸漬することによりポリイソブレン球状ドメインのアリル基との付加反応により架橋固定を行った。

この処理フィルムについて、グル・バーミュエーション・クロマトグラフィー測定を行った

ところ、原料 A-B 型ブロック共重合体にくらべて、高分子量の单一ピークをもつミセル集合体のコア部を橋かけ固定した構造の生成物が得られたことが確認された。又、透過型電子顕微鏡を用いて観察したところ、乾燥状態で直径 2.0 nm、また粒径分布測定（ベンゼン浴媒）により平均粒径 9.6 nm の单一粒子ピークを示す、橋かけポリイソブレンドメインをコアに、ポリスチレン鎖をシェルとするミセル会合数約 100 個からなる、安定なコア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアであることがわかった。

また、¹H-NMR 結果から、ポリスチレンシェル部の緩和スペクトルのみが観察され、ポリイソブレンコア部の緩和スペクトルが検知されないことから、良浴媒中においても、橋かけコア部は固体の挙動を示し、ミクロスフェアの溶解性はシェル部のポリマー鎖の溶解性にのみ依存することがわかった。

〔発明の効果〕

本発明は、ブロック共重合体が特定の浴媒か

ら相分離するときに、コア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアが得られることを見い出したものである。

本発明方法で製造されるコア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアは、均一な粒径を有するものである。

本発明方法で製造されるコア・シェル型ポリマー・ミクロスフェアは、機能性塗料、接着剤、繊維、紙加工剤、プラスチック添加剤、診断用ラテックス等の用途に用いられることが期待される。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか 1 名)